

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-012597

(43)Date of publication of application : 15.01.2003

(51)Int.Cl.

C07C 51/363
C07C 63/70
// C07B 61/00

(21)Application number : 2001-200987

(71)Applicant : ISE CHEMICALS CORP

(22)Date of filing : 02.07.2001

(72)Inventor : IGARI KAZUO
TAKAYAMA KOJI
AIZAWA AKIRA

(54) METHOD FOR PRODUCING MONOiodo COMPOUND OF METHYL BENZOATE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To solve conventional technical difficulties in obtaining the monoiodo compound of methyl benzoate by one step process at low cost in high conversion ratio.

SOLUTION: The monoiodo compound of methyl benzoate is produced by directly iodizing methyl benzoate, a raw material, by using an iodizing agent together with an acid catalyst in a solvent.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-12597

(P2003-12597A)

(43) 公開日 平成15年1月15日 (2003.1.15)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	サーチ* (参考)
C 0 7 C 51/363		C 0 7 C 51/363	4 H 0 0 6
63/70		63/70	4 H 0 3 9
// C 0 7 B 61/00	3 0 0	C 0 7 B 61/00	3 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号	特願2001-200987(P2001-200987)	(71) 出願人	390003681 伊勢化学工業株式会社 東京都中央区日本橋小舟町13番3号
(22) 出願日	平成13年7月2日(2001.7.2)	(72) 発明者	猪狩 和雄 千葉県長生郡白子町牛込4017番地 伊勢化学工業株式会社内
		(72) 発明者	高山 孝司 千葉県長生郡白子町牛込4017番地 伊勢化学工業株式会社内
		(74) 代理人	100076093 弁理士 藤吉 繁 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 メチル安息香酸のモノヨード体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】従来においては、メチル安息香酸のモノヨード体を低コストかつ高い転換率で一段で得ることは技術的に困難であった。

【手段】メチル安息香酸を原材料として溶媒中で酸触媒と共にヨウ素化剤を用いて直接ヨウ素化することによりメチル安息香酸のモノヨード体を製造する。

(2) 開2003-12597 (P2003-12597A)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 メチル安息香酸を原材料として溶媒中で酸触媒と共にヨウ素化剤を用いて直接ヨウ素化することを特徴とするメチル安息香酸のモノヨード体の製造方法。

【請求項2】 ヨウ素化剤として、ヨウ素、ヨウ化物、過ヨウ素酸または過ヨウ素酸塩を用いることを特徴とする請求項1のメチル安息香酸のモノヨード体の製造方法。

【請求項3】 ヨウ素化剤として、ヨウ素酸、ヨウ素酸塩またはそれらの化合物を用いることを特徴とする請求項1のメチル安息香酸のモノヨード体の製造方法。

【請求項4】 ヨウ素酸、ヨウ素酸塩またはそれらの化合物を過酸化水素水と組み合わせて用いることを特徴とする請求項3のメチル安息香酸のモノヨード体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、メチル安息香酸のモノヨード体の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】一般に、メチル安息香酸のヨウ素化において、直接的なヨウ素化では異性体の生成、混入は避けられず、その後の分離工程の困難さからメチル安息香酸をニトロ化後、還元によって対応するアミノメチル安息香酸を合成し、これを原材料とするサンドマイヤー (Sandmeyer) 反応を利用する合成方法が主体である。又、メチル安息香酸を原材料として四塩化炭素溶媒で、硫酸、亜硝酸ソーダ、ヨウ素を反応させる方法 (J. Indian Chem. Soc. 1930) あるいはトリフルオロ酢酸カリウムを触媒として K I で反応させる合成方法 (J. Chem. Soc. 1974) の記載があるが、毒性の問題や反応性あるいはハンドリングの面において満足できるものではなかった。

【0003】また、芳香族化合物の直接ヨウ素化の方法としてヨウ素及び二酸化窒素や硝酸を酸化剤として用いる方法が知られている。しかし、これらを使用した場合には芳香族のニトロ化合物が副生し、異性体との分離精製問題や毒性問題が発生する等の問題がある。

【0004】一方、過酸化水素を用いる方法 (特開昭63-91336) 又は過硫酸塩や過酢酸を用いる方法、あるいは一塩化ヨウ素を用いる方法も知られているが、これらはいずれも低収率であった。また、硫酸銀、硝酸銀やトリフルオロ酢酸銀等の銀塩を用いる方法も知られているが、廃液処理が必要になるなどの問題を含んでいる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明には、従来技術の上記した問題点を解消することを目的とするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、メチル安息香酸を原材料として溶媒中で酸触媒と共にヨウ素化剤を用いて直接ヨウ素化することによりメチル安息香酸のモノヨード体を製造する方法である。

【0007】本発明において、ヨウ素化剤として、ヨウ素、ヨウ化物、過ヨウ素酸または過ヨウ素酸塩を用いることができる。また、本発明において、ヨウ素化剤として、ヨウ素酸、ヨウ素酸塩またはそれらの化合物を用いることができるが、その場合、それらと過酸化水素水とを組み合わせることもできる。

【0008】本発明はメチル安息香酸の直接ヨウ素化において、溶媒中で酸触媒を用いてヨウ素と過ヨウ素酸塩又は過ヨウ素酸で反応させることにより、目的とするモノヨード体を選択的に一段で合成できるものである。

【0009】本発明において、過ヨウ素酸塩の代わりに安価なヨウ素酸塩又はヨウ素酸の組み合わせによってもモノヨード体を合成できる。また、場合により、過酸化水素の併用によって短時間でモノヨード体を選択的に合成できる。但し、原料であるメチル安息香酸は実施例で挙げた2-メチル安息香酸に限定される訳ではなく、異性体を用いた場合でもこの合成法は有効である。

【0010】ヨウ素化に用いる溶媒は、ジクロロメタン、ジクロロエタン、トリクロロエタン、クロロホルム、テトラクロロエチレン、四塩化炭素、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等のハロゲン系炭化水素溶媒、ニトロベンゼン、ニトロトルエン等の芳香族ニトロ化合物、酢酸、クロル酢酸、トリフルオロ酢酸等のカルボン酸が使用される。好ましい溶媒として、ハロゲン系炭化水素、酢酸、酢酸と水の混合溶媒、及びこれら溶媒の3成分系の混合溶媒を用いることができる。溶媒量はハンドリングが良く行えれば、特に制限はないが、通常、メチル安息香酸に対し1〜50倍量使用する。

【0011】ヨウ素化剤の過ヨウ素酸類としてバラ過ヨウ素酸、オルト過ヨウ素酸あるいはメタ過ヨウ素酸、更にはそれら塩類又は溶液を用いることができる。ヨウ素酸類としてはヨウ素酸あるいはその塩類又はそれらの溶液を用いることができる。このとき、過酸化水素水を併用することで短時間で反応を終了させることができる。

【0012】また、ヨウ素の代わりにヨウ素化物、例えばヨウ化カリウム、ヨウ化ナトリウム、その他のヨウ化アルカリを使用する事が出来る。

【0013】使用される触媒としては硫酸、ニトロシル硫酸、硫酸と硝酸の混酸などの無機酸、又、p-トルエンスルホン酸等の有機酸が用いられるが、硫酸が安価でニトロ化などの副反応も起こらないため好ましい。触媒量としてはメチル安息香酸1部に対し0.01〜10.0部、好ましくは0.05〜3.0部、より好ましくは0.1〜1.0部を用いる。硫酸の使用量が少ないとヨウ素が昇華し易くなり、結果としてロスが増える。逆に、硫酸の使用量が多すぎると効果がないばかりか、メ

(3) 開2003-12597 (P2003-12597A)

チル安息香酸の酸化反応やジヨード体等の副反応を促進してしまう。

【0014】反応は加熱攪拌をして行うが、ヨウ素が昇華性を持つため、溶媒の還流により析出を防ぎながら反応させるのが好ましい。反応は温度条件により異なるが4～20時間で終了し、モノヨードメチル安息香酸への転換率は90%を下回らない。

【0015】この反応では転換率が高いが、生成物の溶解度が比較的高いため、溶媒への残留が多く、反応母液のリサイクルにより収率を上げることが十分に可能であり、効率化の目的のためリサイクルを推奨する。

【0016】また、再結溶媒としてはトルエン、酢酸エチル、メタノール、エタノール等の適当な溶媒を単独又は混合して用いることができ、必要に応じて水で希釈した溶媒を用いる事も出来る。

【0017】

【実施例】以下に本発明を各実施例に基づいて更に詳細に説明するが、本発明がかかる実施例のみに限定されるものでないことはもちろんである。

【0018】【実施例1】還流冷却器を接続した300mlの三口フラスコに2・メチル安息香酸15g、ヨウ素12g、過ヨウ素酸溶液7.2g(50%液)、酢酸92ml、濃硫酸4.7gを投入し、オイルバスの温度を約120℃まで上げ、リフラックス条件で7時間反応させた。室温まで冷却後、析出した結晶を濾別し、塩化メチレン約500mlで溶解し、5%ハイポで洗浄後、10%炭酸ソーダおよび蒸留水で洗浄した後、溶媒を乾燥させた。続いて、溶媒を減圧留去し、固形分を得た。粗収率は約54%で、純度はHPLCの測定値で2・メチル安息香酸/3・ヨード・2・メチル安息香酸/5・ヨード2・メチル安息香酸=0.7%/3.2%/95.7%で、ジヨード体は0.3%であった。

【0019】【実施例2】300mlのフラスコに2・メチル安息香酸15g、ヨウ素11.3g、ヨウ素酸溶液18.5g(34%液)、酢酸115ml、濃硫酸7gを投入し、60℃で30%過酸化水素水15mlを30分かけて添加した。添加終了後、オイルバスの温度を約120℃まで上げ、リフラックス条件で3時間反応させた。ヨウ素色が消失した後、室温まで冷却後、析出した結晶を濾別し、以下、実施例1と同様な操作を行った。粗収率は約65%で、純度はHPLCの測定値で2・メチル安息香酸/3・ヨード・2・メチル安息香酸/5・ヨード2・メチル安息香酸=0.7%/2.9%/95.8%であり、ジヨード体は0.5%であった。

【0020】【実施例3】300mlのフラスコに2・メチル安息香酸15g、ヨウ素11.3g、ヨウ素酸溶液11.2g(34%液)、酢酸115ml、濃硫酸6gを投入し、オイルバスの温度を約120℃まで上げ、リフラックス条件で5時間反応させた。以下、実施例1と同様な操作を行った。粗収率は約52%で、純度はHPLCの測定値で2・メチル安息香酸/3・ヨード・2・メチル安息香酸/5・ヨード2・メチル安息香酸=1.1%/2.9%/95.6%であり、ジヨード体は0.2%であった。

【0021】【実施例4】300mlのフラスコに2・メチル安息香酸15g、ヨウ素9.7g、ヨウ素酸カリウム8.0g、酢酸115ml、濃硫酸6.8gを投入し、60℃で30%過酸化水素水15mlを30分かけて添加した。その後、実施例1と同様な操作を行った。粗収率は約65%で、純度は2・メチル安息香酸/3・ヨード・2・メチル安息香酸/5・ヨード2・メチル安息香酸=0.4%/3.7%/93.7%であり、ジヨード体は1.5%であった。

【0022】【実施例5】実施例1の反応母液に2・メチル安息香酸15g、ヨウ素12g、過ヨウ素酸溶液7.2g(50%液)と不足分の酢酸及び硫酸を添加した。その後、実施例1と同様な操作を行った。粗収率は約70%に上昇し、純度は2・メチル安息香酸/3・ヨード・2・メチル安息香酸/5・ヨード2・メチル安息香酸=1.4%/7.4%/90.4%で、ジヨード体は0.5%であった。

【0023】【比較例1】実施例2の硫酸を燐酸7.8g(85%液)に代えた以外は、同様に反応させたところ、昇華ヨウ素が増加し、反応性も悪くなり、粗収率が約21%と急激に低下した。

【0024】これらの実施例に示されるように、本発明によれば、メチル安息香酸を原料として副生物の生成を低く抑えながら、メチル安息香酸類のモノヨード体(5・ヨード・2・メチル安息香酸、3・ヨード・2・メチル安息香酸)を高い転換率で得ることができる。

【0025】

【発明の効果】本発明は、メチル安息香酸を原料としてメチル安息香酸類のモノヨード体を一段で得ることができる効果を有すると共に、毒性の強いアミノ化合物を使用せずに高い転換率、低いコストでメチル安息香酸類のモノヨード体を得ることができる効果を有し、極めて高い実用的価値を有する。

(4) 開2003-12597 (P2003-12597A)

フロントページの続き

(72) 発明者 相沢 明
千葉県長生郡白子町牛込4017番地 伊勢化
学工業株式会社内

F ターム(参考) 4H006 AA02 AC30 BA66 BB17 BC10
BC34 BE05 BE32 BE53 BJ50
BM30 BM74 BS30
4H039 CA54 CD10